

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106880

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
C04B 35/16
H01B 3/12
H01G 4/30
H03H 7/01
H05K 1/03
H05K 3/46

(21)Application number : 08-254130

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1996

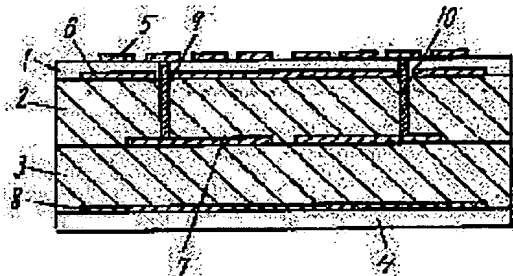
(72)Inventor : KATSUMURA HIDENORI
HIRAGA MASAHIRO
FURUKAWA SHIGEO
SAITO RYUICHI
KIMURA RYO

(54) COMPOUND MULTILAYERED CERAMIC COMPONENTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound multilayered ceramic component having large bonding strength, by restraining exfoliation of an interface between a low dielectric constant layer and a high dielectric constant layer or cracks in each of the layers, in a compound multilayered ceramic component wherein a conductor layer is formed on the lamination surface of the high dielectric constant layer and a low dielectric constant layer and laminated.

SOLUTION: Low dielectric constant layer 1, 4 are composed of mixed material of ceramic powder and amorphous glass. At the time of baking, the layers 1, 4 are fluidized, softened and bonded to high dielectric constant layer 2, 3 and conductor layers 5, 6, 7, 8. Thereby exfoliation of interfaces and generation of cracks in each of the layers are restrained, and a stable compound multilayered ceramic component which has large bonding strength and high reliability can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3225851

[Date of registration] 31.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-106880

(43) 公開日 平成10年(1998)4月24日

(51) Int. Cl. ^a	識別記号	F I
H 0 1 G 4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12 3 4 9
C 0 4 B 35/16		H 0 1 B 3/12 3 1 8 Z
H 0 1 B 3/12	3 1 8	H 0 1 G 4/30 3 0 1 E
H 0 1 G 4/30	3 0 1	H 0 3 H 7/01 Z
H 0 3 H 7/01		H 0 5 K 1/03 6 1 0 D

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L

(全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-254130

(22) 出願日 平成8年(1996)9月26日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 勝村 英則

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 平賀 将浩

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 古川 成男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合積層セラミック部品

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率層と低誘電率層の積層面に導体層を形成して積層する構成の複合積層セラミック部品において、低誘電率層と高誘電率層の界面の剥離あるいは各層に発生するクラックを抑制し、大きな接着強度を有する複合積層セラミック部品を提供することを目的とするものである。

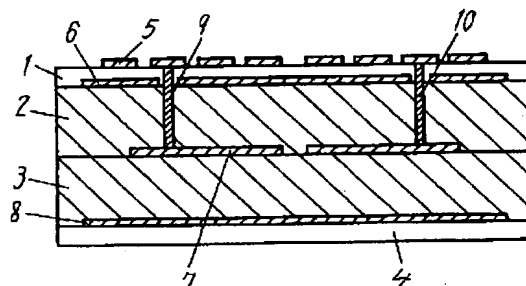
【解決手段】 低誘電率層 1, 4 がセラミック粉末と非晶質ガラスの混合材料からなり、焼成時に流動軟化し高誘電率層 2, 3 および導体層 5, 6, 7, 8 と結着することにより、界面の剥離あるいは各層に発生するクラックの発生を抑制し、大きな接着強度を有する信頼性が高く安定した複合積層セラミック部品を得ることができる。

1,4 低誘電率層

2,3 高誘電率層

5,6,7,8 導体層

9,10 スルーホール導体



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高誘電率層と低誘電率層の積層面に導体層を形成して積層し、前記低誘電率層が非晶質ガラスとセラミック粉末の混合物で構成された複合積層セラミック部品。

【請求項2】 低誘電率層がフォスフェイト (Mg_2SiO_4)、ジルコニア (ZrO_2)、アルミナ (Al_2O_3) のうち少なくとも一種以上のセラミック粉末と、非晶質ガラスで構成された請求項1記載の複合積層セラミック部品。

【請求項3】 低誘電率層の比誘電率が1.5未満であり、かつ体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項4】 セラミック粉末と非晶質ガラスの混合重量比率が30:70~70:30である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項5】 低誘電率層の非晶質ガラスの主成分が $SiO_2-Al_2O_3-MO$ (MはBa, Ca, Srから少なくとも1種以上) - $La_2O_3-B_2O_3$ からなる請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項6】 非晶質ガラスの主成分を SiO_2 が40~50重量%、 Al_2O_3 が0~15重量%、 B_2O_3 が0~10重量%、および (MO (MはBa, Ca, Srから少なくとも1種以上) + La_2O_3) 量が40~50重量%でかつ La_2O_3 を0~15重量%とする請求項5記載の複合積層セラミック部品。

【請求項7】 導体層は銀であることを特徴とする請求項1記載の複合積層セラミック部品。

【請求項8】 低誘電率層の副成分として、セラミック粉末と非晶質ガラスの総量を100重量%としたとき、酸化ケイ素、酸化銅、酸化マンガン、 SiO_2 、CuO、 MnO_2 に換算して0.05~2.0重量%添加したものからなる請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項9】 低誘電率層を構成するセラミック粉末と非晶質ガラスの混合粉末の製造において、混合粉末の平均粒子径が $2.0 \mu\text{m}$ 以下である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項10】 高誘電率層は比誘電率が1.5以上、無負荷Q値とその共振周波数の積が500以上、共振周波数の温度変化率の絶対値が50ppm/℃以下であるマイクロ波用誘電体材料からなる請求項1記載の複合積層セラミック部品。

【請求項11】 高誘電率層は Bi_2O_3 、CaO、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料である請求項1に記載の複合積層セラミック部品。

【請求項12】 高誘電率層が Bi_2O_3 、CaO、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前記アルミナの含有量が5

0重量%未満である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項13】 高誘電率層は Bi_2O_3 、CaO、ZnO、CuO、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料である請求項1に記載の複合積層セラミック部品。

【請求項14】 高誘電率層が Bi_2O_3 、CaO、ZnO、CuO、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前記アルミナの含有量が50重量%以上である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【請求項15】 高誘電率層はBaO、 Nd_2O_5 、 TiO_2 およびガラスを主成分とする誘電体セラミック材料である請求項1に記載の複合積層セラミック部品。

【請求項16】 高誘電率層がBaO、 Nd_2O_5 、 TiO_2 およびガラスを主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前記アルミナの含有量が50重量%未満である請求項2記載の複合積層セラミック部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低誘電率層と高誘電率層および導体層を積層して一体焼成される複合積層セラミック部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、多機能化にともなってその内部に用いられる電子部品にも軽薄短小化が求められている。そのために限られた面積のセラミック基板上に抵抗体や配線パターンなどをより高密度に印刷したり、チップ部品をより高密度に集積するといった方法を採用していた。

【0003】 しかしながら、従来の高密度化の方法では部品の小型化および部品を実装する基板の小型化には限界がある。さらに特に高周波用部品では、配線パターンを緻密にするとノズルやライン間の容量が発生しやすくなり、ひいては品質の低下を招くといった問題があった。

【0004】 このようなことから、基板内部にコンデンサや共振器を設けた構成の新しい複合積層セラミック部品が開発されつつある。その一例として、コンデンサあるいは共振器を形成するための高誘電率層を、配線パターン形成用の低誘電率層で挟み込み、その各積層面に導体層を設けた構成のものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、異種積層体を一体焼成することによって得られる複合積層セラミック部品においては、低誘電率層と高誘電率層の焼成挙動および熱膨張率の相違により、両者の界面での剥離あるいは焼成体基板に変形が発生したり、内部に生じる

歪みによりそれぞれの層にクラックが生じやすいといった問題があった。

【0006】このような低誘電率層と高誘電率層の界面での剥離およびそれぞれの層におけるクラックを防ぐため、例えば特公平5-13524号公報に示されるように、各層の間に各層の材料の複合物からなる中間層を設けることにより、前述の剥離やクラックを防いでいた。この方法においては、電子部品の機能発現のためには本来必要のない中間層を形成しなければならないため工数が増加してコスト面で不利になるとともに小型化を図る

うえでの障害になるものであった。

【0007】本発明は以上のような従来の欠点を除去し、中間層なしでも界面での剥離や各層でのクラックの発生、さらには変形のない複合積層セラミック部品を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、高誘電率層と低誘電率層の積層面に導体層を形成して積層し、前記低誘電率層が非晶質ガラスとセラミック粉末を含んだものから構成されている。

【0009】この構成によって焼成したとき、異種材料の積層界面における剥離、各層におけるクラックの発生や全体の変形のない複合積層セラミック部品を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、高誘電率層と低誘電率層の積層面に導体層を形成して積層し、前記低誘電率層が非晶質ガラスとセラミック粉末の混合物で構成され、一体焼成しても界面に剥離や各層にクラックおよび全体に変形が発生するといったことが防止できる作用を有する。

【0011】請求項2に記載の発明は、低誘電率層がフオルステライト (Mg_2SiO_4)、ジルコニア (ZrO_2)、アルミナ (Al_2O_3) のうち少なくとも一種以上のセラミック粉末と、非晶質ガラスで構成されたものであり、界面での剥離や各層でのクラックの発生をより確実になくすることができる。

【0012】請求項3に記載の発明は、低誘電率層の比誘電率が15未満であり、かつ体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega cm$ 以上である構成としたものであり、低誘電率層の上に複数の部品を実装した場合、部品間に発生する不要な容量やノイズを低減することができるという作用を有する。

【0013】請求項4に記載の発明は、セラミック粉末と非晶質ガラスの混合重量比率を、重量比で30:70~70:30の範囲としたものであり、界面での剥離や各層でのクラックの発生を一層確実になくすることができるという作用を有する。

【0014】請求項5に記載の発明は、低誘電率層の非晶質ガラスの主成分が $SiO_2-Al_2O_3-MO$ (Mは

Ba, Ca, Srの少なくとも1種以上) $-La_2O_3-B_2O_3$ からなる構成としたものであり、界面での剥離や各層でのクラックの発生をなくことができ、また高誘電率層と低誘電率層の界面における接着強度を十分大きなものとすることができるという作用を有する。

【0015】請求項6に記載の発明は、非晶質ガラスの主成分を SiO_2 が40~50重量%、 Al_2O_3 が0~15重量%、 B_2O_3 が0~10重量%、および (MO (MはBa, Ca, Srの少なくとも1種以上) $+La_2O_3$) 量が40~50重量%でかつ La_2O_3 が0~15重量%となる構成としたものであり、界面での剥離や各層でのクラックの発生を確実になくことができ、また高誘電率層と低誘電率層の界面における接着強度をより一層大きなものとすることができる作用を有する。

【0016】請求項7に記載の発明は、導体層を銀としたものであり、導体層の導電率を高くすることができるという作用を有する。

【0017】請求項8に記載の発明は、低誘電率層の副成分として、セラミック粉末と非晶質ガラスの総量を100重量%としたとき、酸化ケイ素、酸化銅、酸化マンガンを SiO_2 , CuO , MnO_2 に換算して0.05~2.0重量%添加したものであり、低誘電率層の焼成温度を950℃以下に確実に低下させることができ、銀を導体層として使用することを可能とする作用を有する。

【0018】請求項9に記載の発明は、低誘電率層を構成するセラミック粉末と非晶質ガラスの混合粉体の製造において、混合粉体の平均粒子径が2.0μm以下とするものであり、低誘電率層の焼成温度を950℃以下に確実に低下させることができ、銀を導体層として使用することを可能とする作用を有する。

【0019】請求項10に記載の発明は、高誘電率層材料の比誘電率を15以上、無負荷Q値とその共振周波数 (0.5GHz~5GHz) の積を500以上、共振周波数の温度変化率の絶対値を50ppm/℃以下としたものであり、高誘電率層をマイクロ波用誘電体セラミックとして利用することを可能とし、例えばトリプレート型の高性能な積層誘電体フィルタを内蔵することを可能とする作用を有する。

【0020】請求項11に記載の発明は、高誘電率層を Bi_2O_3 , CaO , Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミックとしたものであり、比誘電率が15以上、無負荷Q値とその共振周波数 (0.5GHz~5GHz) との積が500以上、共振周波数の温度変化率の絶対値が50ppm/℃以下、焼成温度が950℃以下で内部導体層を銀とすることができるマイクロ波用誘電体材料を確実に得ることができる。

【0021】請求項12に記載の発明は、高誘電率層が Bi_2O_3 , CaO , Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前

記アルミナの含有量を50重量%未満と規定した構成としたものであり、界面での剥離や各層でのクラックの発生を、一層確実になくすることができるという作用を有する。

【0022】請求項13に記載の発明は、高誘電率層を Bi_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 CuO 、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミックとしたものであり、請求項11と同様の作用を有する。

【0023】請求項14に記載の発明は、高誘電率層が Bi_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 CuO 、 Nb_2O_5 を主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前記アルミナの含有量が50重量%以上と規定した構成としたものであり、請求項12と同様の作用を有する。

【0024】請求項15に記載の発明は、高誘電率層を BaO 、 Nd_2O_5 、 TiO_2 およびガラスを主成分とする誘電体セラミックとしたものであり、請求項11と同様の作用を有する。

【0025】請求項16に記載の発明は、高誘電率層の主成分が BaO 、 Nd_2O_5 、 TiO_2 およびガラスを主成分とする誘電体セラミック材料であり、かつ請求項2に記載の低誘電率層のセラミック粉末にアルミナが含まれる場合において、前記アルミナの含有量を50重量%未満と規定した構成としたものであり、請求項12と同様の作用を有する。

【0026】以下本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。図1は本発明の一実施の形態における複合積層セラミック部品を示す断面図であり、この図1においては誘電体フィルタ内蔵の複合積層セラミック部品を一例として示した。

【0027】図1において、非晶質ガラスとセラミック粉末の混合物を主成分とする低誘電率層4上には、シールド電極としての導体層8が形成されるとともに、マイクロ波用誘電体セラミックからなる高誘電率層3が設けられている。この高誘電率層3上には誘電体フィルタの電極としての導体層7が形成され、この上に同じく高誘電率層2が設けられ、この高誘電率層2の上面にはシールド電極としての導体層6が形成されている。

【0028】この導体層6を設けた高誘電率層2上には、非晶質ガラスとセラミック粉末の混合物を主成分とする低誘電率層1が設けられ、この低誘電率層1の上面には部品を実装するためのランド電極、あるいはインダクタンス成分を形成する電極導体層5が形成され、この導体層5の一部には、低誘電率層1と高誘電率層2を貫通するように設けられたスルーホール導体9、10が接続され、このスルーホール導体9、10は誘電体フィルタ用の電極としての導体層7にそれぞれ接続されている。

【0029】これらの構成のものはグリーンシートを用

いて積層したものを一括焼成して形成されている。これらの積層体を一括焼成する時、低誘電率層1、4が流動軟化し高誘電率層2、3および導体層5、6、7、8と結着することにより、界面の剥離あるいは各層に発生するクラックの発生を抑制し、大きな接着強度を有する複合セラミック部品を得ることができる。

【0030】ここでは誘電体フィルタ内蔵の複合積層セラミック部品を例にしたが、コンデンサ、インダクタ、セラミックフィルタなど各種電子部品を内蔵する複合積層セラミック部品を構成することができ、低誘電率層と高誘電率層を交互に積層する構成も可能である。

【0031】次に本発明の特徴とする高誘電率層と低誘電率層の材料について具体的な実施の形態により説明する。

【0032】（実施の形態1）高誘電率層に用いた材料は、 Bi_2O_3 、 CaO 、 Nb_2O_5 を主成分とする系（以下BCN）、 Bi_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 CuO 、 Nb_2O_5 を主成分とする系（以下BCZCN）、 BaO 、 Nd_2O_5 、 TiO_2 、 Sm_2O_3 、 Bi_2O_3 を主成分とするセラミック粉末90重量%に PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 を主成分とするガラス10重量%からなる混合系（以下BNTG）の三種類である。

【0033】BCNの電気的特性は比誘電率 $\epsilon_r=58$ 、無負荷Q値と共振周波数の積 $fQ=2800$ 、共振周波数の温度特性 $\tau f=+23\text{ ppm/}^\circ\text{C}$ であった。またBCZCNは $\epsilon_r=100$ 、 $fQ=2200$ 、 $\tau f=+5\text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 、BNTGは $\epsilon_r=55$ 、 $fQ=2350$ 、 $\tau f=+15\text{ ppm/}^\circ\text{C}$ であった。

【0034】これらの粉末500gをメチルエチルケトン200g中にジブチルフタレート10gとポリビニルブチラル樹脂25gを溶かした溶液に加え、ボールミルで24時間混合した。得られたスラリーからドクターブレード法により厚さ50 μm の各組成系の誘電体グリーンシートを作製した。

【0035】ここで高誘電率層にBCN、BCZCNおよびBNTG誘電体材料を用いたのは、いずれも焼成温度が950 $^\circ\text{C}$ 以下であり、内部導体層に導電率の高い銀を用いて同時焼成が可能であり、かつ上記のようにマイクロ波特性に優れているためである。

【0036】低誘電率層に用いられるガラスは SiO_2 、 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 La_2O_3 等の原料を白金または白金ロジウム坩堝中で熔融し、冷却後粉碎してガラス粉末を作製した。得られたガラス粉末と、フォルステライト(Mg_2SiO_4)、ジルコニア(ZrO_2)、アルミナ(Al_2O_3)の粉末を任意の重量比で配合し、ジルコニアボールによって湿式混合、粉碎、乾燥させて低誘電率層粉末を作製した。

【0037】低誘電率層材粉末の平均粒子径はレーザー回折測定法により計測した。またこの粉末にポリビニル

アルコール水溶液をバインダーとして加え造粒した後、金型プレスによって直径13mm、厚さ1mmの円板を成形し、500℃でバインダーを飛散させた後850℃から950℃の温度で焼成した。この焼成体の上下面にAu-Cr蒸着によって電極を形成し、LCRメーターによって1MHzにおける比誘電率を、絶縁抵抗計によって抵抗率(500Vdc, 1分間)を測定した。

【0038】得られた低誘電率層材粉末500gをメチルエチルケトン300g中にジブチルフタレート25g、ポリビニルブチラル樹脂50gを溶かした溶液中に加え、ボールミルで24時間混合した。得られたスラリーからドクターブレード法により厚さ50μmのグリーンシートを作製した。

【0039】前述の方法で作製した高誘電率シートを積層し、60℃で熱圧着することにより高誘電率層2および3(各500μm厚)を作製した。同様に低誘電率シートを積層し、60℃で熱圧着することにより低誘電率層1, 4(各200μm厚)を作製した。これらの1, 2層中に導体層間の導通を得るためスルーホール9および10を形成し、銀ペーストを充填した。その後、1~4層上に銀ペーストをスクリーン印刷法により所定の導

体パターンに印刷し、それぞれ導体層5, 6, 7, 8を形成した。次いで各層1~4を順次位置決めして積層し、80℃で熱圧着した後500℃で脱バインダーし、その後850℃~950℃の温度で焼成し、図1に示す複合積層セラミック部品を形成した。

【0040】以下に具体的な実施の形態2~6について述べる。

(実施の形態2) 低誘電率層材料として様々な組成のガラスに対し、高誘電率層材料を前記実施の形態1のように焼成一体化して得られた基板について、低誘電率層と高誘電率層界面における接着強度、剥離および基板のうねりの有無など焼成状態について外観から判断した。界面接着強度は引っ張り試験によって評価を行った。さらに、厚さ0.2mmのブレードを用いたダイサーで1.0mm/secの速度でそれぞれの基板を切断したときの切断面のクラックの有無を観察した。またガラスの熱膨張率はTMA測定、軟化点はDTA(示唆熱分析)測定により求めた。

【0041】

【表1】

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
セラミック粉末	100	75	75	50	50	50	50	25	25	25	25	0	0	0	0	0
ジルコニア(ZrO ₂)	0	25	0	50	20	5	0	0	75	25	50	100	75	50	25	0
アルミナ(Al ₂ O ₃)	0	0	25	0	30	45	50	75	0	50	25	0	25	50	75	100
SiO ₂	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
B ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Al ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
BaO	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
CaO	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
軟化点(°C)	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810	810
非晶質ガラス重融止	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
熱膨張率(%)	89	93	89	83	88	86	82	79	96	82	89	93	86	82	78	74
平均粒子径(μm)	3.0	3.1	2.9	3.0	2.9	2.8	3.1	3.2	2.8	2.8	3.0	2.8	2.9	2.8	2.7	2.9
誘電率(at 1MHz)	6.8	8.2	6.9	8.8	6.1	7.6	7.5	7.8	9.2	8.2	9.1	10.2	9.5	9.3	8.6	8.1
抵抗率(log ρ Ωcm)	13.2	12.8	12.9	12.9	13.3	13.3	13.2	13.1	13.1	12.8	13.1	12.8	12.8	12.9	13.3	13.3
焼成温度(°C)	920	910	910	900	900	910	910	890	890	890	890	890	890	900	890	890
焼成体の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基板中クラック発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成体の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
基板中クラック発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
焼成体の外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
基板中クラック発生	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

焼成体の外観：○…焼成後剥離もしくは破損 ◎…同時に焼成できるが界面にクラック発生 ◎…クラック発生なし
 基板中クラック発生：○…切断後破損もしくは大量のクラック発生 ◎…若干のクラック発生 ◎…クラック発生なし
 総合評価：◎…良好 ○…良好 ◎…きわめて良好
 高誘電率材料の熱膨張率：BCN = $93 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ BCZCN = $76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ BNTG = $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
 試料番号右に印のあるものは、本発明の請求範囲外であることを示している。

【0042】成分量を固定したSiO₂-Al₂O₃-BaO-CaO-B₂O₃系の非晶質ガラスに対し、フォルステライト、ジルコニア、アルミナの各セラミック粉末の混合量を変えて混合した低誘電率材料と、BCN、BCZCN、BNTGの各高誘電率材料を、実施の形態1に基づいて一体同時焼成した評価結果を(表1)の試料番号1～16に示す。なお低誘電率層の非晶質ガラスとセラミック粉末の重量混合比は50:50とした。

【0043】試料番号1～5の低誘電率材料はBCN、BNTGと界面の接着強度がやや弱いものの同時焼成可能であったが、BCZCNとは同時焼成できず焼成体は破壊していた。BCNの熱膨張率は $93 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、

BNTGは $95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、BCZCNは $76 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と低い。そのため熱膨張率が88～93 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ でBCNおよびBNTGと比較的熱膨張の近い試料番号1～5の低誘電率材料は、BCNおよびBNTGと同時焼成可能であるが、BCZCNに対しては高誘電率層に大きな圧縮応力がかかったため焼成体が破壊したものと考えられる。

【0044】試料番号6の低誘電率材料ではアルミナの含有量が増え熱膨張係数が小さくなったため、BCZCNに対しても同時焼成可能であったが、内部応力の大きな蓄積があり、ダイサーで切断した際応力が解放され破壊した。

【0045】試料番号7ではアルミナの含有量が増え、熱膨張係数がさらに小さくなったため、BCZCNに対して焼成しダイサーで切断しても、切断面のクラックの発生は見られなかった。しかしBCN、BNTGに対しては、焼成体をダイサーによって切断した際高誘電率層にクラックが多数発生した。低誘電率層の熱膨張率が高誘電率層よりも小さくなりすぎたため、高誘電率層に大きな引っ張り応力が作用し、クラックを発生させたと考えられる。

【0046】試料番号8のようにアルミナの量が増え、熱膨張係数が $79 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ に低下すると、BCN、BNTGとは同時焼成できず、界面で完全に剥離する。一方BCZCNに対しては、接着強度がやや弱いものの良好な焼成体を得ることができた。

【0047】試料番号9～16の場合でも1～8と同様

の傾向であり、アルミナの含有量が50%以上となり熱膨張係数が小さくなるとBCZCNとの同時焼成が可能となり、アルミナの含有量が50%未満で熱膨張係数が大きくなるとBCN、BNTGとの同時焼成が可能となる。

【0048】以上の結果より高誘電率層がBCNおよびBNTGの場合には、フォルステライト、アルミナ、ジルコニアで構成されるセラミック混合粉末内のアルミナの含有量は50重量%未満であることが好ましい。また高誘電率層がBCZCNの場合には、アルミナの含有量は50重量%以上であることが好ましい。

【0049】（実施の形態3）続いて、低誘電率層の非晶質ガラス組成の各成分の最適化を図った。

【0050】

【表2】

試料名	1	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	
ガラス組成 (wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ケルコニア (ZrO ₂)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
アルミナ (Al ₂ O ₃)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SiO ₂	50	35	40	45	55	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	40	35	50	40	35	30	50	
B ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	15	0	5	5	5	5	
Al ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	15	20	0	5	5	
BaO	20	30	30	25	20	25	25	25	40	35	30	20	10	5	0	10	20	20	35	0	0	0	0	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CaO	20	25	20	15	10	5	10	5	0	5	10	20	30	25	40	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	10	10	10	10	10	10	
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
軟化温度(°C)	810	775	188	844	801	806	804	808	835	821	812	102	190	174	153	162	173	190	185	805	780	775	774	762	728	868	793	782	760	815		
融点(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
融点(°C)	89	102	96	83	93	92	92	87	89	91	94	95	100	102	80	82	83	87	89	83	85	91	93	92	95	94	95	98	93	90		
融点(°C)	6.0	2.8	2.9	3.1	3.0	3.1	2.9	2.8	2.8	2.9	3.2	3.1	2.8	3.2	3.1	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	
融点(°C)	3.0	7.8	7.2	7.0	5.5	7.0	6.9	7.1	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2	7.1	7.2		
融点(°C)	13.2	12.5	12.8	13.0	13.5	13.2	13.1	13.3	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	13.4	13.2	13.3	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900	920	890	890	890	890	900	900	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	890	
融点(°C)	920	860	890	900																												

[illegible]

【0051】ここでは高誘電率層としてBCNを用いた。評価方法は実施の形態2と同様である。また(表1)の試料番号1と同様、低誘電率層のセラミック粉末はフォスフェライト100重量%とし、非晶質ガラスとセラミック粉末との重量混合比は50:50とした。

【0052】(表2)の試料番号1および17~20は非晶質ガラス中の SiO_2 とMO(MはBa, Ca)の比について検討を行ったものである。 SiO_2 はガラス形成酸化物であると同時にガラスの熱膨張率を低下させる働きがある。そのため SiO_2 の量が多すぎる場合

(試料番号 20) には低誘電率層の熱膨張率が低下し、

前記と同様の理由で高誘電率層に多数のクラックが発生した。逆に少なすぎる場合には(試料番号17)熱膨張率が大きくなり焼成体は破壊する。したがって SiO_2 の量は40~50重量%が好ましい。

【0053】(表2)の試料番号21~24はMO/La₂O₃比について検討したものである。試料番号19の非晶質ガラスを基本とし、MO(MはBa, Ca)の一部をLa₂O₃に置換した。La₂O₃の量を増やすとBCNと低誘電率材料との反応性が向上し界面の接着強度が強固となる。一方熱膨張率はほとんど変化しない。しかしLa₂O₃の量が多すぎると低誘電率層とBCNとの反

応が激しくなりすぎ、焼成体全体にうねりが生じてしまう。試料番号17～24の結果から($\text{MO} + \text{La}_2\text{O}_3$)の量は40～50重量%でかつ La_2O_3 の量は15重量%以下であることが好ましい。

【0054】(表2)の試料番号25～39は $\text{BaO}/\text{CaO}/\text{SrO}$ 比、40～42は $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比、43～46は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比の最適化を図ったものである。

【0055】試料番号25～39の結果より、 BaO は10～40重量%、 CaO は0～30重量%、 SrO は0～10重量%が好ましい。 BaO 、 SrO が高含有になると低膨張側にシフトし、 CaO が高含有になると高膨張側にシフトする。

【0056】また試料番号40～42の結果より B_2O_3 の量は0～10重量%が好ましい。10重量%を越えるとガラスの軟化点が下がりすぎ、高誘電率層との反応が

激しくなって焼成体にうねりを生じるためである。

【0057】さらに試料番号43～46の結果より Al_2O_3 の量は、15重量%を越えると熱膨張が大きくなり、過ぎ高誘電率層にクラックが発生するため、0～15重量%が好ましい。

【0058】なお本発明は実施の形態3に限定されるものではなく、低誘電率層の非晶質ガラスに添加可能な成分として SnO_2 、 P_2O_5 、 K_2O などを挙げることができる。

【0059】(実施の形態4)次に非晶質ガラスとセラミック粉末の重量混合比について検討した。非晶質ガラスの組成は実施の形態3の結果より試料番号21の組成を使用した。

【0060】

【表3】

[illegible][illegible]

【００６２】セラミック粉末がいずれの場合であっても、セラミック粉末の重量混合比が多くなると低誘電率層材料の焼結性が悪くなる。セラミック粉末と非晶質ガラスの重量混合比が７５：２５となると焼成温度が９５０℃でも焼成できず、絶縁抵抗の低下を引き起こしてい

【0065】（実施の形態5）低誘電率材料の粉碎平均粒子径が、低誘電率材料の低温焼成化におよぼす効果に

ついて検討した。

【0066】

*【表4】

*

試料番号	51	63	64	65	66	67*	68	69	70*	71	72	73*
セラミック粉末	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
フルスタライト(Yb_2SiO_4)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ジルコニア(ZrO_2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アルミナ(Al_2O_3)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
非晶質ガラス	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SiO_2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
B_2O_3	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Al_2O_3	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SrO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
La_2O_3	801	801	801	801	801	801	801	801	801	801	801	801
軟化点(°C)	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
添加物(wt%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張率(°C)	93	93	93	93	91	91	93	93	93	93	93	93
平均粒子径(μm)	2.9	2.0	1.5	3.0	3.1	2.9	2.9	2.8	2.9	3.1	2.8	3.1
誘電率(at 1MHz)	6.4	7.1	7.1	6.9	6.9	6.8	7.0	7.0	7.1	7.2	7.3	7.3
抵抗率(log ρ Ωcm)	11.6	13.2	13.2	12.8	12.8	12.4	12.8	12.1	10.8	12.7	12.5	11.2
焼成温度(°C)	950	930	920	940	930	920	920	920	910	930	930	930
焼成体の外観	○	◎	◎	◎	◎	うねり	◎	◎	◎	○	◎	◎
基板中クラック発生	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	○	◎	◎
焼成体の外観	○	◎	◎	◎	◎	うねり	◎	◎	◎	◎	◎	◎
基板中クラック発生	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価	○	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎

焼成体の外観：×…焼成後剥離もしくは破壊 ○…同時焼成できるが界面接着強度弱 ◎…接着強度大
 基板中クラック発生：×…切断後破壊もしくは大量のクラック発生 ○…若干のクラック発生 ◎…クラック発生なし
 総合評価：×…不可 ○…良好 ◎…きわめて良好
 高誘電率材料の熱膨張率：BCN=93×10⁻¹/°C BCZCN=76×10⁻⁷/°C BNTG=95×10⁻⁷/°C
 試料番号右に*印のあるものは、本発明の請求範囲外であることを示している。

【0067】(表3)の試料番号51のセラミック粉末(フルスタライト)と非晶質ガラスの重量混合比が70:30であるとき、銀との同時焼成の限界である焼成温度950°Cでようやく焼結できる状態であった。この低誘電率材料の粉碎時間を長くして平均粒子径を小さくし低温焼結化を図った結果が(表4)の試料番号63、64である。低誘電率材料の粉碎平均粒子径が2.0 μm 以下となると焼成温度は20°C以上低下し、試料番号51のような焼結性の若干劣る組成であっても銀の溶融温度(約960°C)と確実に30°C以上の差ができる。したがって銀電極の一部溶融や、導電率の低下の防止が可能になる。

【0068】したがって低誘電率材料の平均粒子径は2.0 μm 以下であることが好ましい。

【0069】(実施の形態6)低誘電率材料に対して添加した副成分が、低誘電率材料の低温焼成化におよぼす影響について検討した。

【0070】(表4)の試料番号65～67は副成分として二酸化珪素(SiO_2)、試料番号68～70は酸化銅(CuO)、試料番号71～73は二酸化マンガンを添加した場合の評価結果である。

【0071】いずれの副成分の場合においても、焼成温度は20°C以上低下し低温焼成化に効果が認められる。しかし副成分が二酸化珪素の場合添加量が3.0重量%となると焼成体にならねりが発生するようになる。また酸化銅および二酸化マンガンの添加量が3.0重量%となると、低誘電率材料の絶縁抵抗の低下を引き起こし、1×10¹²(Ωcm)以下となってしまう。

【0072】以上の結果から、低誘電率材料に対する副成分として、二酸化珪素、酸化銅、二酸化マンガンを0.05～2.0重量%添加することが好ましい。

【0073】

【発明の効果】以上の結果から、本発明の複合積層セラミック部品の低誘電率層材料を非晶質ガラスとセラミック粉末の混合材料とすることにより、BCN、BCZCNあるいはBNTGの高誘電率マイクロ波用誘電体セラミック材料と一体焼成することが可能である。さらにその場合に焼成体の異種材料接着界面における剥離および各層におけるクラックの発生を抑止できる。その結果、信頼性が高く安定した複合積層セラミック部品を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合積層セラミック部品の一実施の形態を示す断面図

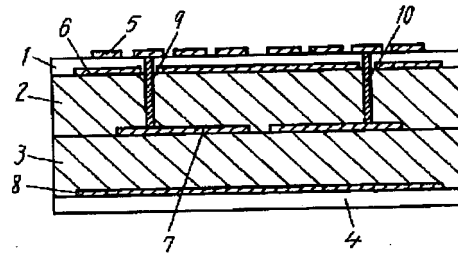
【符号の説明】

- 1 低誘電率層
2 高誘電率層
3 高誘電率層
4 低誘電率層

- 5 導体層（配線パターン）
6 導体層（シールド層）
7 導体層（共振器）
8 導体層（シールド層）
9 スルーホール導体
10 スルーホール導体

【図1】

- 14 低誘電率層
23 高誘電率層
5623 導体層
910 スルーホール導体



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H05K 1/03
3/46

識別記号

610

FI

H05K 3/46
C04B 35/16

H
Z

(72) 発明者 斉藤 隆一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 木村 涼

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内